

明 細 書

可視光応答性複合酸化物系光触媒とそれを用いた有害化学物質分解除去方法

技術分野

本発明は、酸化ビスマスを含む特定組成の複合酸化物半導体で、太陽光などに含まれる紫外線および可視光線を効率よく吸収する光応答性に優れた光触媒に関する。とりわけ、有害化学物質に対してこれを分解する能力に優れた高活性有害物質分解用光触媒とこの触媒を用いた環境浄化方法、地球環境改善方法、特に、ダイオキシンを始めとする各種有害化学物質を分解し、無害化する有害物質除去方法に関する。

背景技術

20世紀の急激な経済成長がもたらした負の遺産である地球環境問題は、深刻になりつつある。ダイオキシンの環境ホルモン物質は勿論のこと、水中や大気中の農薬や悪臭物質、さらには、居住空間でのシックハウス症候群など健康被害の原因になっている化学物質なども人類の安全で、快適な生活を脅かしている。

これらの有害物質の発生を抑え、また既に発生してしまったものについて素早く取り除く技術開発が求められている。

光触媒は、そのバンドギャップ以上のエネルギーを吸収すると価電子帯からの電子励起によって正孔と電子が生成される。これらは強い酸化、還元力を持つため、周りの化学物質を酸化、あるいは還元することができる。近年、光触媒の応用研究として、光触媒を有害化学物質の分解に使用することが広く検討され、有効な環境浄化材として期待されている。水中や大気中の農薬や悪臭物質などの有機物の分解や触媒を塗布した固体表面のセルフクリーニングなどの応用例が研究、提言されているが、その大部分は二酸化チタンを用いたものである。二酸化チタンはバンドギャップが3.2 eVあるため、400 nmより短い紫外光線の照射下でのみ活性を示す。そのため、現在の応用例としては屋外、もしくは紫外線ランプ存在下のみで実用されている。

地表に降り注ぐ太陽光は、可視光である波長500 nm付近に放射の最大強度をもっており、波長400～750 nmの可視光領域のエネルギー量は全太陽光の約43%である。一方、波長400 nm以下の紫外線領域では5%にも満たない。従って、太陽光スペクトルを効率よく利用するためには、可視光領域の光に対して触媒活性を有する光触媒の開発が望まれている。

したがって、上記の応用研究において、可視光が利用できる光触媒を開発し、使用することができればその使用しうる波長領域が広がった分効率が格段に向上すると期待できる。従来の二酸化チタンでは紫外線の無い屋内などでの利用が困難であったが、可視光が利用できるようになれば、応用できる市場が大幅に拡大できる。その時重要なのが伝導帯の準位である。酸化物半導体の価電子帯の正孔は酸化能力が非常に強く、水や多くの有機物といった電子供与体を酸化することができる。その時、同時に生成した伝導帯の電子は空気中の酸素を還元することで消費される。つまり、伝導帯準位が酸素の還元準位より負でなくてはならない。

このような事情の下で、本発明者らの研究グループにおいてもこれまで鋭意研究を重ね、一連の可視光応答性光触媒の開発を行ってきた。そして、その成果の一部についてこれを特許出願してきた（特許文献1～8参照、ただし、特許文献7、8は、まだ公開前につき公開文献番号未定）。これらの可視光応答性光触媒は太陽光などに含まれる紫外線のみにとどまらず、可視光成分の光に対しても感応し、これまでの紫外光領域に依存してきた光触媒に比し、光エネルギーの利用率は紫外光部分は勿論、可視光部分についても利用可能となったことから、触媒作用は大きく向上し、貢献大なるものがあったが、さらに触媒設計のしやすい、しかも効率のいいものが求められていることは当然である。とりわけ、有害物質に対して高度に作用し、分解性に優れたものが求められている。

特許文献1； 特開2003-033661号公報
特許文献2； 特開2003-251197号公報
特許文献3； 特開2004-066028号公報
特許文献4； 特開2004-275946号公報
特許文献5； 特開2004-275947号公報
特許文献6； 特開2004-358332号公報
特許文献7； 特許願2003-198814号
特許文献8； 特許願2004-006018号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明者らにおいては、上記要請に応えるべくさらに鋭意研究を重ねてきた。すなわち、太陽光などに含まれる紫外線のみにとどまらず、可視光成分も効率よく吸収し、紫外光から可視光領域の広範な領域で活性を示し、有害物質に広い領域の光を照射しても効率よく分解し、有害物質を無害化処理する新規な触媒とこの触媒を使用した有害物質の分解方法を提供すべく研究した。その結果、これまでに提案されてきた一連の光触媒とは组成的に全く異なる新規な触媒を開発することに成功したも

のである。本発明は、この成功に基づいてなされたものである。

課題を解決するための手段

すなわち、本発明者等においては、鋭意研究した結果、上記の課題は、下記（１）～（３）に記載の手段により解決し、達成することに成功した。

（１）一般式（Ⅰ）： $BaBi_xO_y$ （ただし、式中 x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ を満たす数値）で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒。

（２）前記（１）に記載の複合酸化物半導体からなる有害化学物質分解用光触媒。

（３）前記（２）に記載の有害化学物質分解用光触媒の存在下、有害化学物質に紫外線および可視光線を含む光を照射することを特徴とする有害化学物質分解除去方法。

発明の効果

本発明の一般式（Ⅰ）： $BaBi_xO_y$ （ただし、式中 x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ を満たす数値）で表される複合酸化物半導体からなる光触媒は、光応答できる波長領域が上限 640 nm の可視光まで広がり、これまでの光触媒が、紫外光領域でのみ機能していたことを考えると、有効利用できる波長領域を大きく広げ、その意義は極めて大きい。本発明によれば、可視光エネルギーを利用してアセトアルデヒドの有害化学物質やメチレンブルー等の染料を高効率的に分解できる。また、これらの光触媒を他の化学反応に使用しても一向にかまわない。例えばダイオキシンなどの環境ホルモンや有機物の分解反応、また金属イオンの還元反応に応用することができる。環境浄化などにも大きく寄与できる。以上本発明の複合酸化物半導体光触媒は、光の広い領域に対して活性を有すること如上の通りであり、その特性の故、前示使用例以外にも多様な用途に使われることが期待され、今後その果たす役割は、非常に大きいと考えられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の光触媒は、バリウムとピスマスの複合酸化物から構成し、その組成を、一般式（Ⅰ）： $BaBi_xO_y$ （式中、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ ）に基づいて設計するものであるが、ここに Bi 成分について x を 0.5 を超え 2 未満とした理由は、本発明者らが先に出願した特願 $2003-158744$ 号に記載された発明をさらに精査した結果、この先行出願で規定した組合せの中、 Ba と Bi との複合酸化物から成

るものは、 x が0.5を超え、2未満でも紫外光領域から可視光領域の広い領域において感応し、光触媒効果があることを知見したものであり、この知見から導き出されたものである。すなわち、本発明者が先に開発した光触媒をさらに発展させた結果得られたものである。なお、 y の値は、 x が前記した範囲に画定することによって自ずと上記範囲に規定される。

本発明の複合酸化物半導体からなる光触媒を得るためには、通常の固相反応法、すなわち原料となる各金属成分の酸化物を目的組成の比率で混合し、常圧下空气中で焼成することで合成することができる。昇華し易い原料ではその分を見込み少し多めに加える必要がある。

焼結法以外にも金属アルコキシドや金属塩を原料とした各種ゾルゲル法、共沈法、錯体重合法など様々な方法も用いられる。その中には酸化物前駆体を調製し、焼成することで合成することも含み、本発明はこれらの態様を排除する特段の利用はなく、当然のこととして含むものである。

本発明の光触媒の形状は、光を有効に利用するために微粒子で表面積の大きいことが望ましい。固相反応法で調製した酸化物は粒子が大きく表面積が小さいが、ボールミルなどで粉碎を行うことでさらに粒子径を小さくできる。一般には粒子の大きさは10 nm～200 μ m、好ましくは1 μ m以下である。また微粒子を成型して板状を始め種々の形状に成形し、使用することもできる。他の適宜形状をした担体に担持させて使用することも一つの態様であり、さらには薄膜状にコーティングして使用することもできる。

本発明の光触媒は、単独で使用するのは勿論のこと、また、Ag、Ptなどの貴金属元素、Niなどの遷移金属元素、 NiO_x (x は0を超え、1以下の値を表す。)、 IrO_2 、 RuO_2 などの成分からなる助触媒を表面に付けて使用することもできる。助触媒は光励起した電荷の分離を促進する役割があるので、光触媒活性がさらに高められる。

本発明の光触媒は、多くの光触媒反応に応用できる。たとえば有機物の分解の場合、アルコールや農薬、悪臭物質などは一般に電子供与体として働き、正孔によって酸化分解されるとともに、電子によって水素が発生するか、酸素が還元される。典型的には、環境浄化、地球環境改善のための光触媒として使用することができるが、これに限定されない。反応形態は、有機物を含む水溶液に触媒を懸濁して光照射しても良いし、触媒を基板に固定しても良い。悪臭物質、有害化学物質の分解のように気相反応でも良い。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、これらは何れも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであり、本発明はこれに限定されない。

実施例 1 ;

BaBiO₃を以下に記載する手順によって固相反応法によって合成した。

すなわち、BaCO₃を5.00g、Bi₂O₃を5.914gそれぞれ秤量し、10gのBaBiO₃に対応する原料混合物を調製した。原料混合物をアルミナるつぼに入れて、大気圧雰囲気下に設置された電気炉中で700℃、5時間保持し予備反応させた後、800℃で12時間焼結した。焼成終了後、この焼成物を乳鉢で10mm以下の大きさに粉碎した。得られた試料の化学組成とその光特性ならびに触媒性能について評価した。その結果、化学組成は、BaBiO₃で示される組成を有していた。紫外-可視吸収スペクトル測定の結果、本実施例で得られた光触媒は紫外線領域から640nm以上の可視光領域まで吸収を示し、バンドギャップは1.9eV以下と見積もることができ、可視光の応答性を有することが明らかにされた。

合成されたBaBiO₃を1.5g秤量し、これを用いて837ppmのアセトアルデヒドの分解試験を行った。光源には300WXeランプを用い、光による熱効果を防ぐための冷却水セルを通してから反応セルに照射させた。反応セルとしてはパイレックスガラス（コーニング社の登録商標）製のものを用いた。アセトアルデヒドの分解産物のCO₂の検出及び定量はガスクロマトグラフィーで行い、CO₂の発生量からアセトアルデヒドの分解率を計算した。

その結果、420nmのフィルターを通した可視光照射下でアセトアルデヒドは、僅か36分程度で95%以上が分解されたことが明らかにされた。

実施例 2 ;

BaBiO₃光触媒によるアセトアルデヒド分解の光波長依存性を調べた。

実施例 1 においてXeランプの窓に580nmより長い光のみを通すカットオフフィルターを挿入し、アセトアルデヒドの光分解反応を行った。

その結果、580nmのフィルターを通した可視光照射下でも僅か20分間で約60%のアセトアルデヒドの分解が確認された。

実施例 3 ；

0.3 g の BaBiO_3 を 15.3 mg / l のメチレンブルー水溶液 100 ml に懸濁しメチレンブルーの光分解反応を行った。マグネチックスターラーで攪拌しながら外部から光を照射した。光源には 300 W Xe ランプを用い、反応セルとしてはパイレックスガラス（コーニング社の登録商標）製のものを用いた。

紫外－可視吸収スペクトル測定により、メチレンブルーの光分解による濃度変化を調べた。その結果、420 nm のフィルターを通した可視光照射下で 60 分間でメチレンブルーが 90 % 以上分解できたことが判明した。

以上に記載する実施例においては、前記一般式 BaBi_xO_y に対し、 x 、 y を、 $x = 1$ 、 $y = 3$ の場合に基づいて設計、合成し、これに基づいて本発明の光触媒の作用効果を説明したが、本発明の組成領域は、前述したように x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ の範囲であり、この範囲であれば有効であることはいうまでもない。

比較例 1 ；

代表的な光触媒である TiO_2 を使用してアセトアルデヒド分解の光波長依存性（360 nm 以上）を調べた。測定に使用した機器は実施例 1 と同じであった。

その結果、20 分間異なる波長の光を照射したところ、360 nm の紫外光で約 50 % 強の活性を示すのが最高で、400 nm 以上の可視光領域へと波長の増加と共に単調に活性を失い、440 nm 以上では全く活性を示さなかった。測定した波長領域すべてで BaBiO_3 での活性に及ばず、両者は際だった対比を示した。これより、この TiO_2 光触媒は、事実上、可視光照射下においてはアセトアルデヒド分解触媒としては機能しなかった。

以上の結果を表 1 にまとめて示す。すなわち、表 1 は、使用された光触媒成分、反応の種類（反応目的）、用いた光源及び波長、光照射時間及び分解率、以上のデータをまとめて示しているものである。この表からも、本発明の設計による、一般式 BaBi_xO_y （ただし、式中 x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ を満たす数値）で表される複合酸化物半導体からなる触媒は、可視光に対して強く反応し、可視光応答性に優れ、有効に使用し得る波長領域が広がったことが確認された。すなわち、可視光領域も使用し得る分、光の利用効率の向上につながることもわかった。これに対して、従来から光触媒として知られている二酸化チタン触媒 TiO_2 は、可視光に対しては全く反応しないことが確認された。両者を比較すると、 TiO_2 系触媒に比し、本発明の触媒の機能は、

際だっており、その作用効果が極めて顕著であることを示している。

本実施例においては、本発明の光触媒の有効性を確認し、実証するため、敢えて有害物質の分解反応に供し、その性能を評価し、確認したものであるが、適用しうる反応は、このような分解反応に限定されるものではない。半導体光電極として、太陽エネルギー変換にも用いることができる。すなわち、光エネルギーを利用する各種反応、各種利用形態に使用することができ、特に制限されることはない。

表 1 ; 光触媒活性性能試験

	使用した触媒	分解反応	使用した光源	照射時間	分解率%
実施例 1	BaBiO ₃	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>420nm)	36分	95
実施例 2	BaBiO ₃	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>580nm)	20分	60
実施例 3	BaBiO ₃	メチレンブルー 分解	300W Xeランプ (>420nm)	60分	90
比較例 1	TiO ₂	アセトアルデヒド 分解	300W Xeランプ (>440nm)	20分	0

産業上の利用可能性

本発明は、近年問題となり、また今後地球規模で取り組まなければならない有害物質の低減に対して、光エネルギーそれも可視光領域の光を有効に利用することができるシステムを可能とするもので、その意義は極めて大きい。有害物質に対する規制が厳しくなるにつれ、本発明の意義は増し、産業の健全な発達に寄与し、大いに利用されるものと期待される。

請 求 の 範 囲

1. 一般式 (I) : $BaBi_xO_y$ (ただし、式中 x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ を満たす数値) で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒。

2. 前記可視光応答性光触媒を有害化学物質分解用を使用することを特徴とした請求項 1 記載の光触媒。

3. 一般式 (I) : $BaBi_xO_y$ (ただし、式中 x 、 y は、 $0.5 < x < 2$ 、 $2.5 < y < 4$ を満たす数値) で表される複合酸化物半導体からなる可視光応答性光触媒を用い、この光触媒の存在下で有害物質に紫外線および可視光線を含む光を照射し、有害物質を分解することを特徴とした有害物質分解除去方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004593

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/02, 23/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C01G29/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Caplus (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2004-358332 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 24 December, 2004 (24.12.04), (Family: none)	1-3
A	JP 2003-260356 A (Waseda University), 16 September, 2003 (16.09.03), (Family: none)	1-3
A	JP 10-128111 A (BASF AG.), 19 May, 1998 (19.05.98), & US 6197275 B1 & EP 0826417 A1	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 June, 2005 (08.06.05)

Date of mailing of the international search report

21 June, 2005 (21.06.05)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J35/02, 23/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74, C01G29/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2004-358332 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2004. 12. 24 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2003-260356 A (学校法人早稲田大学) 2003. 09. 16 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 10-128111 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998. 05. 19 & US 6197275 B1 & EP 0826417 A1	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.06.2005

国際調査報告の発送日

21.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3343